



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09095519 A

(43) Date of publication of application: 08 . 04 . 97

(51) Int. Cl

**C08F283/01**

(21) Application number: 07276608

(71) Applicant: NIPPON ZEON CO LTD

(22) Date of filing: 29 . 09 . 95

(72) Inventor: NAGASE TOSHIO  
TSUKAMOTO ATSUSHI**(54) METHOD FOR MOLDING UNSATURATED POLYESTER RESIN**

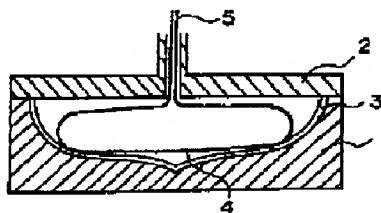
form.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a form of stable quality simply by a low-temperature low-pressure pressurized bag system by using a sheet molding compound comprising a specified unsaturated polyester resin composition.

**SOLUTION:** A sheet molding compound(SMC) comprising an unsaturated polyester resin composition containing an unsaturated polyester resin, a thickener containing a thermoplastic resin powder as an effective component, a liquid polymerizable monomer, a curing agent and a reinforcement is laid on the inside surface of the first forming mold 1 with its inside surface coinciding with the contour of the aimed form such as a boat or a bathtub, a bag 4 made of an elastic material is placed on the SMC layer 3, the first forming mold 1 is covered with the second forming mold or a pressure-resistant plate 2, and the bag 4 is pressurized with a fluid (e.g. a gas or a liquid such as air, steam or water) at 40-100°C to a pressure of 0.1-10kgf/cm<sup>2</sup> (at gauge) to closely press the inflated bag 4 against the upper surface of the SMC layer 3 and to thereby obtain a



(10)

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-95519

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 F 283/01識別記号  
MSQ府内整理番号  
C 0 8 F 283/01技術表示箇所  
MSQ

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平7-276608

(22)出願日 平成7年(1995)9月29日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 永瀬 敏夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 塚本 淳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂の成形方法

(57)【要約】

【課題】 短時間で作製が可能で、かつ貯蔵安定性が良好である上、離型フィルムの剥離性の良い不飽和ポリエステル樹脂組成物からなるSMCにより、低温かつ低圧下で簡便に安定な品質の成形品が得られる成形方法を提供すること。

【解決手段】 热可塑性樹脂粉末を有効成分とする不飽和ポリエステル樹脂組成物からなるSMCを第一の成形型内面に敷設し、その上に弹性素材からなるバッグを置き、次いで第二の成形型又は耐圧板を被ってから該バッグを、40～100℃の空気で0.1～10kgf/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)に加圧する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤、(C) 液状重合性单量体、(D) 硬化剤及び(E) 補強材を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるバッグを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該バッグを40～100℃の流体で0.1～10kgf/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) に加圧することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂の成形方法。

【請求項2】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤、(C) 液状重合性单量体、(D) 硬化剤及び(E) 補強材を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるシートを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該シートと該第二の成形型又は耐圧板とで形成される空間を40～100℃の流体で0.1～10kgf/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) に加圧することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂の成形方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、不飽和ポリエステル樹脂組成物の新規な成形方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、短時間で増粘して得られるシートモールディングコンパウンド（以下、SMCと略記する。）を用いる低温低圧で行う成形方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、不飽和ポリエステル樹脂をベースにしたSMCは、強化プラスチック加工業界において、省力化や量産化、あるいは作業環境の改善などの要求を取り入れた機械成形用の新しい工業材料として、着実にその需要を伸ばしてきた。SMCは、一般に、不飽和ポリエステル樹脂、液状重合性单量体、硬化剤、無機充填剤、離型剤、難燃剤、顔料などを混合した液状分散体に、増粘剤（シート化剤）としてアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物を添加し、さらに韌性付与のために、該液状分散体100重量部当たり、ガラス繊維等の補強材20～50重量部程度を含有させた組成物を、離型フィルムでサンドウィッチして経時増粘させてシート状にしたものという。このシートは、さらに成形現場に移動され、金型内に通常積層して敷設し、加熱成形されて最終形状の成形品となる。この際、成形は通常100～180℃、30～100kgf/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) の高温、高圧の条件でプレスして行われる。硬化して得られる成形品は約7～10%の容積収縮をきたすので、その改良法として熱可塑性樹脂を低収縮化剤として添加することが行われている（特公昭46-14541号公報、特開平6-32809号公報など）。こうして成形技術が改善され、不飽和ポリエステル樹脂は一層用いられる

ようになったものの、高圧に耐える金型が高価であり、また高温、高圧の諸設備も制約となって少量製品又は大型製品に広く適用することができずにいた。

【0003】 このため、低温（40～100℃）及び／又は低圧（0.1～10kgf/cm<sup>2</sup>）で成形加工できる不飽和ポリエステル樹脂の成形方法が検討された。例えば、低温で成形する場合には低温分解型の硬化剤を採用し、また、低圧で成形する場合には、充填剤や難燃剤として配合する金属酸化物や無機水酸化物の添加量、

10 あるいは補強材として使用するガラス繊維の混入率を低減させるなどの配合調整を行って、SMCの加熱時の粘度を下げる工夫がされた。しかしながら、前記の低温成形が可能なSMCを作製するために使用する低温分解型硬化剤が、SMCを作製しやすいように増粘剤として添加されるアルカリ土類金属の酸化物などと反応して硬化を促進するので、短期間にプレス成形まで実施するか、又は成形する時までSMCを低温で貯蔵する必要があった。このような問題を解決するために、アルカリ土類金属の酸化物などを減量しようとすると、下記に記す種々の問題が生じる。すなわち、例えば低圧成形する場合に、不飽和ポリエステル樹脂組成物を低圧で流れるようにアルカリ土類金属の酸化物などを減量させる必要があるが、その場合にはSMCの粘度上昇が不十分となるので、SMCシートをサンドウィッチしている離型フィルムが剥離しにくいという問題が生ずる。そのため離型フィルムの付いた状態で成形し、成形後に離型フィルムを除去するという煩雑な操作が必要となる。しかも離型フィルムつきでの成形であることから複数のSMCシートを積層して厚ものを成形することは困難である。また、

20 少量であってもアルカリ土類金属酸化物が存在すると、硬化剤との反応が室温で徐々に進行し続けるため、SMCの貯蔵安定性は悪く、使用期間が制限されることを免れなかった。また、同様に粘度低下の目的でガラス繊維の混入量を低減させようとすると、得られる成形品の強度が下がるという問題が生じる。

【0004】 不飽和ポリエステル樹脂の低温下又は／及び低圧下の成形方法としてはハンドレイアップ法、スプレーフィルム法等の安価な型材を使用する方法があるが、これらは成形品の品質が作業者の技量に依存する不安定さがある上、重合性单量体の蒸気やガラス繊維の微粉が立ち込める作業環境の悪さがあるので安定大量生産には向かない。また、従来からの不飽和ポリエステル樹脂を使用した加圧バッグ成形の方法では、バッグの素材からの制約上、数kgf/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) 以下の低い圧力しかかけられないので、液状の不飽和ポリエステル樹脂組成物を使用しなければ成形できなかった。そのため有機液体からの蒸気が漂って作業環境が劣悪になり、改善の方法の出現が待たれていた。近年、不飽和ポリエステル樹脂組成物が出現したので、SMCを用いる中低圧での型成形が可能になり、高品質、高生産性を追求でき

るようになった。しかし、上型（第一の型）及び下型（第二の型）を揃えるプレス成形機は設備費が高いという問題を有しており、簡便な加圧成形方法の開発が望まれていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、短時間で作製が可能かつ貯蔵安定性が良好である上、離型フィルムの剥離性の良いSMCを用いて、低温及び低圧で行うことのできる不飽和ポリエステル樹脂の成形方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、低温、低圧での不飽和ポリエステル樹脂の成形方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、従来増粘剤として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物などの代わりに、良好な加工粘度を形成しうる組成及び粒子径をもつ特定の熱可塑性樹脂の微粉末を用い、このものと液状重合性单量体及び硬化剤を、不飽和ポリエステル樹脂に配合してなる特定の粘度挙動を有する組成物は、低温及び低圧での流动性、成形性に優れ、これが加圧バッグでプレス可能であることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、（1）（A）不飽和ポリエステル樹脂、（B）熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤、（C）液状重合性单量体、（D）硬化剤及び（E）補強材を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるバッグを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該バッグを40～100℃の流体で0.1～10kgf/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）に加圧することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂の成形方法、及び、（2）（A）不飽和ポリエステル樹脂、（B）熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤、（C）液状重合性单量体、（D）硬化剤及び（E）補強材を含有する不飽和ポリエステル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるシートを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該シートと該第二の成形型又は耐圧板とで形成される空間を40～100℃の流体で0.1～10kgf/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）に加圧することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂の成形方法、を提供するものである。

【0007】本発明に使用する組成物において、（A）成分として用いられる不飽和ポリエステル樹脂については特に制限はなく、従来一般の不飽和ポリエステル樹脂成形品に慣用されている公知の不飽和ポリエステル樹脂を使用することができる。この不飽和ポリエステル樹脂は、α, β-不飽和カルボン酸類又は場合により飽和カルボン酸を含むα, β-不飽和カルボン酸類とアルコールとから得られたものである。α, β-不飽和カルボン

酸類としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロロマレイン酸、あるいはこれらのジメチルエステル類などが挙げられる。これらのα, β-不飽和カルボン酸類はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、飽和カルボン酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

10 これらの中の飽和カルボン酸はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、アルコールとしては、例えば、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジブロピレンギリコール、トリメチレンギリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル、水素化ビスフェノールA、2, 2-ビス（4-ヒドロキシプロポキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパンなどのジオール類、トリメチロールプロパンなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などが挙げられる。これらのアルコールはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0008】従来、SMCを作製するための増粘剤として慣用しているアルカリ土類金属の酸化物などを使用する場合には、（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂の分子量は約2, 500以上である必要があった。しかし本発明においては、熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤を用いることにより、1, 000～2, 500の分子量の不飽和ポリエステル樹脂でも十分高粘度化できるのでSMCにすることが可能である。この場合、SMCシートの加熱成形時の流动性が特に優れ、低压での成形が可能となる。

【0009】本発明においては、（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂は、場合により、耐薬品性改善などのためにエポキシアクリレート樹脂で、あるいはインサート加工などでの接着性改善などのためにウレタンアクリレート樹脂の一部を置換することができる。このような目的で使用するエポキシアクリレート樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などにアクリル酸やメタクリル酸を付加させたものを挙げることができる。また、ウレタンアクリレート樹脂としては、例えば、特公昭55-30527号公報、特公昭60-26132号公報及び特公昭60-26133号公報に開示されたエチレングリコールの両端にトリレンジイソシアネートを付加さ

せ、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレートを両末端に付加させたものなどが挙げられる。通常、上記不飽和ポリエステル樹脂は、(C)成分の液状重合性单量体に溶解した状態で使用される。

【0010】本発明において(B)成分として用いられる熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の单量体単位を50重量%以上含有する樹脂粉末が好ましい。この含有量が50重量%未満では、本発明の目的が十分に達せられないおそれがある。上記アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどが挙げられ、メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレートなどが挙げられる。これらの中で、エチルアクリレートやメチルメタクリレートが好適である。また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン及びこれらの单量体のベンゼン核に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが置換された单量体、例えば、ビニルトルエンやイソブチルスチレンなどが挙げられる。これらの中ではスチレンが好適である。前記单量体は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0011】次に、この(B)成分の樹脂粉末は、50重量%未満の割合で共重合可能な他の单量体単位を含有していてもよく、共重合可能な他の单量体としては、例えば、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルプロパン酸、クロトン酸、桂皮酸などの不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ポリカルボン酸類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ポリカルボン酸のモノエステル類；ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられる。さらに、該樹脂を増粘剤として使用する際の溶解性の調整を行うために、該樹脂を構成

する重合体を適当に架橋してもよい。この架橋により増粘性の調整も可能である。この架橋のための单量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-アミノプロピル(メタ)

10 アクリルアミド、エチレン基数が1~14のポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、アリルグリシジルエーテル、トリアリルイソシアヌレートなど单量体が挙げられる。上記記共重合可能な他の单量体は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。また、本発明に使用する不飽和ポリエステル樹脂組成物の増粘性を制御する目的で、樹脂粒子表面の重合体間をイオン架橋してもよい。イオン架橋は、例えば、カルボキシル基を含有する重合体を表面に持つ樹脂粒子に金属カチオンを添加してカルボキシル基間を架橋するものである。イオン架橋は溶媒の樹脂粒子への浸透を抑える作用がある一方で、共有結合による架橋構造とは異なり、高温では分子運動の増大により解離するので成形加工時は何らの架橋も存在しない重合体の挙動をとらせることが可能である。

【0012】この(B)成分の樹脂粉末はSMC作製用増粘剤として使用されるもので、液状重合性单量体(C)成分との混合により(C)成分を吸収膨潤して、不飽和ポリエステル樹脂組成物を、50℃以下の所定の温度内で制御された良好な加工粘度を呈するようになるものである。そのためには前述の好適な組成の選択に加えて、適正な粒子径と粒子形状及び表面状態を有することが好ましい。粒子径については、平均单一粒子径が0.2~40μmの範囲にあることが好ましい。平均单一粒子径が0.2μm未満では微細すぎて(C)成分である液状重合性单量体の室温での吸収速度が速く、粘度が短時間で高くなりすぎてガラス纖維などを混合しにくくなる。また、平均单一粒子径が40μmを越えると、粒子の比表面積が小さくなるので十分な増粘性を得るのに必要な量が過大になって成形品の強度を低下させる虞がある。ガラス纖維などの補強材を、例えば(A)成分100重量部当たり30重量部以上配合するには、粘度を一定時間低く保たなければ補強材を均一に入れられなくなる。一方、補強剤を混合した後はSMCに適した粘度へ上昇せしめる必要がある。このような場合、補強材添加前は例えば、約50μmの大きい樹脂粉末を主体に用い、補強材添加後は0.2~5μm程度の小さな粒子径の樹脂粉末を添加する等の操作が可能であるが、粒子径の選定はそれらの重量基準の平均粒子径が1~40μmにおさまるようにすることが好ましい。また、樹脂粉

末の形状は球形が好ましい。不規則形状のものを配合すると粘度が高くなり過ぎるので少量しか添加できず、少量では粘着性があつて疑似硬化現象を呈さないので、SMCにした場合の離型フィルムの剥離性が低下する。粒子の表面状態は平滑なものが、同様に粘度管理の関係でも望ましい。表面に付着した重合副資材の界面活性剤や分散剤の種類や量によっても、増粘効果が左右されることがある。

【0013】熱可塑性樹脂粉末（B）が備えるべき液状重合性単量体の吸収膨潤性の度合は、不飽和ポリエスチル樹脂組成物が特定の粘度及び貯蔵安定性を呈する程度が好ましい。すなわち、本発明に使用される組成物は、調製後40℃にて24時間経過した時点での粘度（25℃で測定）が100万～5,000万cpsであることが好ましい。この範囲を逸脱するとSMCを作製するのが困難となる。また、組成物調整時の粘度測定後30℃にて30日間経過した時点での粘度（25℃で測定）が、前記24時間経過した時点での粘度の5倍以下であることが好ましい。5倍を超えると、SMC化したシートの貯蔵安定性が悪化し、柔軟性が低下して、経時後の取り扱いや成形が困難となる。熱可塑性樹脂粉末（B）が液状重合性単量体を吸収するだけで膨潤しないもの、又は膨潤の度合いが小さいものであつては、組成物の粘度は低くなつて上記の特定の数値を示さないので好ましくない。

【0014】この（B）成分の樹脂粉末は、重量平均重合度が1,000～150,000の範囲にあることが望ましい。重量平均重合度が上記範囲を逸脱すると上記の粘度挙動を有するSMCをつくり難い。また、該樹脂粉末が前記の架橋性単量体を添加して共重合された場合に架橋の度合が高すぎると、SMCシート形成の時間が長びく。架橋の度合としては、該樹脂粉末を溶剤に溶解した際の不溶解のゲル成分が50重量%以下となる程度であることが好ましい。

【0015】このような樹脂粉末の製造方法については特に制限はなく、従来ポリ塩化ビニルやポリメチルメタクリレートなどの微細樹脂粉末の製造に用いられている方法、例えば、微細懸濁重合法、乳化重合法、播種乳化重合法、懸濁重合法などを採用することができるが、これらの方法の中で、特に粒子径が極微細とならざにかつ球形のものが得られる重合法が好適である。例えば、微細懸濁重合、即ち、ラジカル重合開始剤として油溶性開始剤を用い、重合開始前に単量体油滴の粒径を均質化処理によって予め液滴径を調節し、均質分散重合させる方法が、平均单一粒子径0.2～5μm程度の粒子を得る重合法として好適である。この油溶性のラジカル重合開始剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどの

アゾ化合物などを使用することができる。これらの触媒は1種又は2種以上を組み合わせて使用することができ、その使用量は、単量体の種類と量及び仕込方式などによって適宜選ばれるが、通常使用単量体100重量部当たり、0.001～5.0重量部の範囲で選択することができる。また、この微細懸濁重合法や懸濁重合法においては、通常、界面活性剤や分散剤が用いられる。界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸エステルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤類；ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類などのノニオン性界面活性剤類；セチルピリジニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムプロミドなどのカチオン性界面活性剤などが挙げられる。また、分散剤としてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、通常使用単量体100重量部当たり、0.05～5重量部、好ましくは0.2～4.0重量部の範囲で適宜選択することができる。例えば、微細懸濁重合法の場合には、まず水性媒体中に、油溶性触媒、単量体、界面活性剤及び所望に応じて用いられる高級脂肪酸類や高級アルコール類などの重合助剤、その他の添加剤を加えプレミックスし、ホモジナイザーにより均質化処理して、油滴の粒径調節を行う。ホモジナイザーとしては、例えば、コロイドミル、振動攪拌機、二段式高圧ポンプ、ノズルやオリフィスからの高圧噴出、超音波攪拌などが挙げられる。さらに、油滴の粒径の調節は、均質化処理時の剪断力の制御、重合中の攪拌条件、反応装置の形式、界面活性剤や添加剤の量などにより影響されるが、これらは簡単な予備実験により、適当な条件を選択することができる。

【0016】一方、懸濁重合法においても、ラジカル重合開始剤として油溶性開始剤を用い、通常、前述の分散剤或いはさらに必要に応じて前述の界面活性剤を組み合わせたものを予め溶解した水性媒体中において、所定の剪断力を有する攪拌機で単量体の液滴粒子の大きさを制御しながら加熱し、重合反応せしめて球形の重合体粒子を得るもので、この際の粒子径は、通常、平均5～80μmの範囲となる。重合反応終了後、生成した重合体粒子を含有するスラリーから、遠心濾過して、流動床乾燥炉を経て、重合体を粉末として取り出す。この重合体の分子量（重量平均重合度）は反応温度や分子量調節剤により所望の値に調節することができる。

【0017】熱可塑性樹脂粉末（B）は、前記の組成の重合体をシェル層に有するコア／シェル型の構造であつてもよい。特に、コア成分がガラス転移点-30℃以下、好ましくは-40℃以下の（メタ）アクリル酸エステル系重合体及び／又はジエン系重合体であると、成形

品の機械的強度及び弾性率が大きく向上するので好ましい。本発明においては、この（B）成分の樹脂粉末は、前記（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、20～120重量部が好ましく、より好ましくは25～100重量部、さらに好ましくは30～90重量部の割合で配合される。この配合量が20重量部未満では組成物の粘度が低くなつて、SMCを作製しにくく傾向があり、120重量部を越えると粘度が高くなりすぎてガラス繊維などの混入が困難となるおそれがある。

【0018】本発明においては、（C）成分として液状重合性単量体が配合される。該単量体は、通常、不飽和ポリエステル樹脂（A）の溶媒としても使われる、常温、常圧で液状のものである。（C）成分として好ましいものは、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物及び芳香族アリル化合物の中から選ばれた少なくとも1種の液状重合性単量体である。この液状重合性単量体は、加工時に（D）成分の硬化剤により前記（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂と架橋反応を起す。アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどが挙げられ、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。また、芳香族アリル化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテートなどが使用可能である。これらの液状重合性単量体の中で、芳香族ビニル化合物、中でもスチレンが好適である。この（C）成分の液状重合性単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、前記（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、30～120重量部が好ましく、より好ましくは40～100重量部の範囲で選ばれる。この配合量が30重量部未満では組成物の粘度が低くなつて、SMC作製が困難になり易く、また、120重量部を越えると最終成形品が脆くなる傾向がみられる。

【0019】本発明においては、（D）成分として硬化

剤が用いられる。この硬化剤は、加熱等により分解してラジカルを発生し、前記（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂に前記（C）成分の液状重合性単量体を架橋、重合して、組成物全体を硬化させる作用を有するものである。その具体例としては、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシカーボネートなどの有機過酸化物などを挙げることができる。また、所望により硬化安定剤を前記硬化剤と組み合わせて用いることができ、この硬化安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ナフトキノン、t-ブチルカテコールなどが挙げられる。（D）成分の硬化剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その配合量は、前記（A）成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、更に好ましくは0.5～3重量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.1重量部未満であると成形時の硬化が不十分になるおそれがあり、5重量部を越えるると組成物の貯蔵安定性が低下する可能性がある。（E）成分の補強材としては、例えば、ガラス繊維、ポリエステル繊維、フェノール繊維、ポリビニルアルコール繊維、芳香族ポリアミド繊維（ケブラー繊維、デュポン社製商品名）、ナイロン繊維、炭素繊維などの、FRP（Fiber Reinforced Plastics）の製造に慣用されているものが挙げられる。これらの補強材の形態としては、例えば、チャップドストランド、チャップドストランドマット、ロービング、織物状などが挙げられる。これらの補強材は、組成物の粘度や得られる成形品の強度などを考慮して適宜選ばれる。

【0020】（A）、（B）、（C）及び（D）成分からなる不飽和ポリエステル樹脂組成物に、補強材（E）成分を加えることにより、十分な機械的強度を備えた成形品を与えることのできるポリエステル樹脂成形材料とすることができる。チャップドストランドの長さは、通常、5～60mmである。短い方が加熱された際、成形材料が流動しやすい反面、成形品の機械的強度は低下する。本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、従来SMC用不飽和ポリエステル樹脂組成物に慣用されている各種添加剤、例えば、低収縮化剤、無機充填剤、離型剤などを、所望に応じ配合することができる。低収縮化剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの熱可塑性樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-

ブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体などのゴム状重合体などが挙げられる。これらの低収縮化剤の添加量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、通常、4～10重量部で、通常、(C)成分の液状重合性单量体に添加して溶液の状態で用いられる。

【0021】無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、カオリン、クレー、セライト、アスペスト、バーライト、パライタ、シリカ、ケイ砂、ドロマイド石灰石、セッコウ、アルミニウム微粉、中空バルーン、アルミナ、ガラス粉、水酸化アルミニウム、寒水石、酸化ジルコニア、三酸化アンチモン、酸化チタン、二酸化モリブデンなどが挙げられる。これらの無機充填剤は、作業性や得られる成形品の強度、外観、経済性などを考慮して適宜選ばれるが、通常、炭酸カルシウムや水酸化アルミニウムがよく用いられる。従来SMC化剤（増粘剤）として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物又は水酸化物などを使用する場合には、それらSMC化剤のみでは十分な増粘効果が得られ難いため、通常は(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して、100重量部前後の多量の炭酸カルシウムなどの無機充填剤を併用する必要があった。しかし、本発明に係る熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤を用いた場合には、これら無機充填剤なしでもSMCを形成することが可能で、この結果、SMCシートの加熱成形時の流動性がよくなり、さらに成形品の透明性や着色性も優れたものとなる。離型剤としては、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩、あるいはアルキルリン酸エステルなどが挙げられる。この離型剤は、前記(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、通常、0.5～5重量部の割合で用いられる。これらの他に、硬化促進剤、着色剤、消泡剤、減粘剤などを必要に応じて用いることができる。

【0022】本発明に使用する不飽和ポリエステル樹脂組成物は、従来の不飽和ポリエステル樹脂組成物と同様な手順で調製することができるし、独自の手順で調製することもできる。本発明に使用する不飽和ポリエステル樹脂組成物を従来法により調製するには、予め不飽和ポリエステル樹脂(A)を液状重合性单量体(C)の全部又は一部に溶解し、これに、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディスパーなどの公知の混合機を用いて、残りの(B)、(C)、(D)などの各成分を一括して十分に攪拌混合する。次いで、(E)成分の補強材を添加するが、その添加部位は、通常、上記(A)、(B)、(C)及び(D)成分の混合物を、SMCマシーンにおいて圧延する工程の手前である。補強材を初期から混合すると、組成物の粘度が高くなりすぎてシート状に圧延することが困難になるためである。本発明に係るSMCの独自の調製法として、増粘剤の樹脂粉末を

補強材添加の前もしくは後又は同時に添加する方法を採ることもできる。即ち、混合機にて(A)、(C)および(D)成分を混合後、該混合物をSMCマシーンの圧延工程における際、(B)成分と(E)成分とを前後して、又は同時に添加して圧延するのである。かかる方法によれば、混合機にて調製された不飽和ポリエステル樹脂、液状重合性单量体及び硬化剤を含む初期混合物は、粘度上昇がほとんど無いので、従来のような混合に続けてSMCを同時に作製せねばならないという時間の制約はない。従って、10時間半減期が80℃以上の硬化剤を使用すれば数週間は使用可能である。一方、粘度の低い本発明に係る独自の調整法の初期混合物は、補強材が混入されていないので離型フィルム上に塗布し易く、それでいて塗布面の上に増粘剤樹脂粉末及び補強材が散布されれば、塗布された同混合物中に容易に分散して塗布層の粘度は急速に上昇するので、これを圧延することにより所望の半硬質の性状を備えたSMCを直ちに作製することができる。

【0023】本発明方法を図1及び図2により説明する。本発明においては、低温、低圧成形が可能な上記のSMCを用いて加圧バッグ方式で成形加工を行う。加圧バッグ方式は例えばポート、浴槽等の成形目的物の外面形状を内面にもつ第一の成形型1（しばしば下型）の内面にSMCを敷設し、そのSMC層3の上に弾性素材からなるバッグ4（加圧バッグともいう）又はシート6（加圧シートともいう）を置き、次いで給気管7を有する蓋状の耐圧板2で被ってからバッグ4を加圧する。又はシート6と耐圧板2とで形成される空間を加圧する。耐圧板の代わりに第二の成形型（しばしば上型、図示せず）を用いることもできる。その場合は第二の成形型の内面にもSMCを敷設することも可能である。上記の加圧の方法は、40～100℃の流体、即ち、空気、水蒸気、水等の気体又は液体を、0.1～10kgf/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）の圧力により、SMC層3の上面を膨張したバッグ4又はシート6を密着させて押える。これによりSMC層3の表面を平滑にすると共に、SMC層3の厚みの均一化を図ることができる。バッグ4又はシート6とSMC層3との間には例えばポリオレフィン製等の離型フィルム8を介在させると、成形後バッグやシートをSMC層から剥し易いので好ましい。加圧バッグ又は加圧シートは、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、シリコンゴム、ポリウレタン、ポリアミド等の伸縮可能な弾性素材からなるものである。加圧バッグ又は加圧シートの厚みは、成形型の大きさ、形状、及び弾性素材の弾性や剛性等を勘案して適宜選定される。

【0024】本発明における成形圧力、即ち、加圧バッグの圧力又は加圧シートと耐圧板もしくは第二の成形型とでできる空間の圧力は0.1～10kgf/cm<sup>2</sup>

(ゲージ圧)、好ましくは $1\sim5\text{ kg f/cm}^2$  (ゲージ圧)である。0. 1  $\text{kg f/cm}^2$  未満では押える力が弱すぎてSMC層表面の平滑性が低下したり、垂直部位の肉厚が下部で過度に厚くなったりする。また、10  $\text{kg f/cm}^2$  より高くてかけたエネルギーに見合う効果がなく、又、バッグが損傷し易い。成形品の樹脂層に気泡が目立たぬようにするには圧力は3  $\text{kg f/cm}^2$  (ゲージ圧)以上にすることが好ましい。また、成形型に接する成形品表面に気泡を混入させない方法として、予め成形型の内面にゲルコートを塗布しておくことも有効である。本発明における成形温度は40~100°C、好ましくは60~80°Cである。40°Cより低いとSMCの粘度が高すぎて成形品の型面の忠実度が低下し、100°Cより高いとバッグや成形型が損傷し易い。本発明には、加圧バッグに、又は加圧シートと耐圧板もしくは第二の成形型とができる空間に、加熱された空気、水蒸気、水等の流体を通すのでSMCに熱が直に伝わり、熱効率が良いという利点がある。加圧バッグ方式による不飽和ポリエスチル樹脂の成形は従来から行われているが、それはガラス纖維製マットを成形型内面に当てながら液状重合性单量体等を混合した不飽和ポリエスチル樹脂の高粘度溶液を含浸させながら塗布して樹脂塗布層を形成してから100~180°Cに加熱して成形するものであった。即ちハンドレイアップ法等で見られる作業環境の悪さを有し、品質上も樹脂塗布層の流下による偏肉がしばしば起る問題を有していた。本発明においてはSMCのシートを成形型の内面に貼る作業で良く、しかも2~15枚積層して厚みを調整することができ、上記の作業面、品質面の問題を解決し得たことに加え、加熱温度の低下や熱効率の良さによる低エネルギー化もなし得た。

【0025】以下に本発明の態様を記す。

(1) (A) 不飽和ポリエスチル樹脂、(B) 熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤、(C) 液状重合性单量体、(D) 硬化剤及び(E) 補強材を含有する不飽和ポリエスチル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるバッグを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該バッグを40~100°Cの流体で0. 1~10  $\text{kg f/cm}^2$  (ゲージ圧)に加圧することを特徴とする不飽和ポリエスチル樹脂の成形方法。

(2) (A) 不飽和ポリエスチル樹脂100重量部当り、(B) 熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤20~120重量部、(C) 液状重合性单量体30~120重量部、(D) 硬化剤及び(E) 補強材を含有する不飽和ポリエスチル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるバッグを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該バッグを40~100°Cの流体で0. 1~10  $\text{kg f/cm}^2$  (ゲージ圧)に加圧することを

とを特徴とする不飽和ポリエスチル樹脂の成形方法。

(3) (A) 不飽和ポリエスチル樹脂、(B) 熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤、(C) 液状重合性单量体、(D) 硬化剤及び(E) 補強材を含有する不飽和ポリエスチル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるシートを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該シートと該第二の成形型又は耐圧板で形成される空間を40~100°Cの流体で0. 1~10  $\text{kg f/cm}^2$  (ゲージ圧)に加圧することを特徴とする不飽和ポリエスチル樹脂の成形方法。

(4) (A) 不飽和ポリエスチル樹脂100重量部当り、(B) 熱可塑性樹脂粉末を有効成分とする増粘剤20~120重量部、(C) 液状重合性单量体30~120重量部、(D) 硬化剤及び(E) 補強材を含有する不飽和ポリエスチル樹脂組成物からなるシートモールディングコンパウンドを第一の成形型の内側に敷設し、次いで弾性素材からなるシートを置き、第二の成形型又は耐圧板で被ってから該シートと該第二の成形型又は耐圧板で形成される空間を40~100°Cの流体で0. 1~10  $\text{kg f/cm}^2$  (ゲージ圧)に加圧することを特徴とする不飽和ポリエスチル樹脂の成形方法。

(5) 厚み0. 3~5mmのシートモールディングコンパウンドを2~15枚積層して敷設することを特徴とする上記(1)~(4)の不飽和ポリエスチル樹脂の成形方法。

#### 【0026】

【実施例】本発明の不飽和ポリエスチル樹脂の成形方法を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。下記の方法により評価を行った。

##### (1) 粘度

粘度の測定は、分取した不飽和ポリエスチル樹脂組成物2サンプルを24時間目までは40°Cで貯蔵し、24時間目と24時間以降30日目まで30°Cで貯蔵したものを各々粘度測定前に25°Cの恒温槽に入れ、1時間置いてから25°C、相対湿度60%の雰囲気で測定した。粘度計は、HAAKE社製回転型粘度計Rheo Stress RSS-100型を用いた。

##### (2) 離型フィルムの剥離性

SMCを40°Cで24時間養生した後、25°C、相対湿度60%の雰囲気下に1時間置いて、離型フィルムを手で剥がす際の状況で次により評定した。

○：容易に剥離して、剥離フィルム側にSMC成分の付着がない。

△：やや剥離しにくいが、剥離フィルム側へのSMC成分の付着がない。

×：剥離しにくいか、または剥離が容易でも剥離フィルム側にSMC成分が付着する。

##### (3) 平均單一粒子径

(平均單一粒子径が10  $\mu\text{m}$ 以下の場合) 热可塑性樹脂

粉末0.2gを水100mlに添加して超音波で分散した試料を用い、透過型電子顕微鏡の10,000倍の観察写真を撮り、単一粒子800±100個の長さを測定して個数基準の長さ平均値を求めた。

#### 【0027】実施例1

ポート形状の容器の成形型(図1)1の内面にシリコーンワックス等の離型剤を塗り、その上に表1の組成物1からなる、たて400mm×よこ500mm×厚み1mmのSMCを5層積層して未硬化のSMC層3を形成した。耐圧板2をかぶせる際に空間部に給気ホース付きのシリコーンゴム製加圧バッグ4を設置する。次いで60℃に型を加熱しつつ給気ホース5から60℃の空気をバッグ4に送り込む。バッグ4は膨張してSMC層3に密着しつつ成形型1の内面に2kgf/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)の一様の圧力で押さえつけられた。10分後圧力を抜き、成形品を型から外したところ、成形型内面に忠実な外面を有する、ポート形状の丈夫な成形品が得られ

た。

#### 実施例2

本発明は図2のようにポリウレタン製の加圧シート6を用いて、耐圧板2の給気管7から加圧空気を送り込む様であっても同様な成形が可能である。図2は表1の組成物2からなる、たて400mm×よこ500mm×厚み1mmのSMCを用い、成形型1の内面に3層に積層し、その上にポリプロピレン製離型フィルム8を介在させてポリウレタンシート6を置き、次いで型を50℃に加熱しつつ50℃、1kgf/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)の空気を給気管から送った。ポリウレタンシートが膨張してSMC層に密着しつつ成形型の内面に1kgf/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)の圧力で押しつけた。得られた成形品は、成形型内面に忠実な外面を有する、ポート形状の丈夫な容器であった。

#### 【0028】

【表1】

			1	2
配合割合 (重量部)	(A)	不飽和ポリエステル樹脂1 <sup>1)</sup>	65	—
		不飽和ポリエステル樹脂2 <sup>2)</sup>	—	60
	(B)	ゼオンF-320 <sup>3)</sup>	20	30
	(C)	ステレン	35	—
		ジエチレングリコール ジメタクリレート	—	40
	(D)	パーキュアO <sup>4)</sup>	2	2
SMC性状		パーカドックス16 <sup>5)</sup>	1	1
	粘度	ガラス繊維	25	—
		ステアリン酸 <sup>6)</sup>	4	4
		NS-100 <sup>7)</sup>	130	130
	40℃×24時間後(10 <sup>5</sup> cps)	30	35	
	40℃×24時間+30℃× 30日後(10 <sup>5</sup> cps)	38	47	
離型フィルムの剥離性			○	○

#### 【0029】[注]

- 1) 不飽和ポリエステル樹脂1: プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／イソフタル酸／フマル酸=15/35/20/30モル%のランダム共重合体、数平均分子量3,300。
- 2) 不飽和ポリエステル樹脂2: プロピレングリコール／エチレングリコール／無水フタル酸／フマル酸=30/20/30/20モル%のランダム共重合体、数平均分子量2,100。
- 3) ゼオンF-320: ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、平均单一粒径1.9μm、重量平均重合度30,000、日本ゼオン(株)製。
- 4) パーキュアO: 硬化剤、t-ブチルパーオキシ-2

エチルヘキサノエート、半減期65℃×24時間、日本油脂(株)製。

5) パーカドックス16: 硬化剤、ビス-4-t-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、半減期40℃×10時間、化薬アクゾ(株)製。

6) ステアリン酸: 離型剤、堺化学工業(株)製。

7) NS-100: 充填剤、炭酸カルシウム、日東粉化工業(株)製。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明により、短時間でSMC化が可能で、かつ貯蔵安定性が良く、離型フィルムの剥離性の良い不飽和ポリエステル樹脂組成物を用いて、SMCによる低温低圧の加圧バッグ方式による簡便な成形が可能に

なった。

【0031】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の一実施例に係る不飽和ポリエス  
テル樹脂の成形方法を示す成形器の断面図である。

【図2】図2は本発明の他の一実施例に係る不飽和ポリ  
エスチル樹脂の成形方法を示す成形器の断面図である。

【符号の説明】

1 第一の成形型

2 耐圧板

3 SMC層

4 弹性素材からなるバッグ

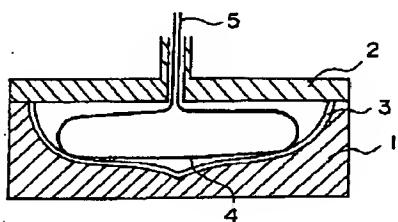
5 給気ホース

6 弹性素材からなるシート

7 給気管

8 離型フィルム

【図1】



【図2】

